



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10204296  
PUBLICATION DATE : 04-08-98

APPLICATION DATE : 20-01-97  
APPLICATION NUMBER : 09041356

(1)

APPLICANT : TEIKOKU CHEM IND CORP LTD;

INVENTOR : SAKASHITA YOSHIAKI;

INT.CL. : C08L 83/04 C08K 5/00

TITLE : COLORING COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a colorant and an ultraviolet and infrared-absorbing agent, capable of absorbing ultraviolet rays, etc., and useful for the coating of an inorganic material by adding a coloring agent to a sol-gel liquid composed of a homopolycondensation product of a phenyltrialkoxysilane, etc.

SOLUTION: The objective composition is produced by adding a coloring agent consisting of an organic compound decomposable at the melting temperature of glass to form a colorless product to a sol-gel liquid composed of a homopolycondensation product of a phenyltrialkoxysilane such as phenyltrimethoxysilane and phenyltriethoxysilane or a polycondensation product derived from a phenyltrialkoxysilane or its oligomer and a metal alkoxide such as an alkoxysilane compound or its oligomer. A colorless glass can be recovered by melting a used glass article coated with the composition to enable the reutilization of colored glass.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204296

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

(1)

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-41356

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000215796

帝国化学産業株式会社

大阪府大阪市西区北堀江 1 丁目 1 番 18 号

(72) 発明者 阪下 好顕

兵庫県伊丹市千僧 5 丁目 41 帝国化学産業  
株式会社伊丹工場内

(54) 【発明の名称】 着色用組成物

(57) 【要約】

【課題】 ガラス等無機質材料表面に着色を施し、よう融  
時無色の素材として回収再利用に適した組成物の提供

【構成】 フェニルトリアルコキシシランと金属アルコキ  
シシランとを加水分解重縮合して得られるゾルーゲル液  
に着色剤を添加して成る組成物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フェニルトリアルコキシシランの単体重縮合物あるいはフェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーと金属アルコキシドまたはそのオサゴマーとから得られる重縮合物から成るゾルーゲル液に着色剤を加えて成る着色用組成物

【請求項2】フェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーの量が30重量%以上である請求項1の組成物

【請求項3】フェニルトリアルコキシシランがフェニルトリメトキシシランである請求項1または請求項2の組成物

【請求項4】フェニルトリアルコキシシランがフェニルトリエトキシシランである請求項1または請求項2の組成物

【請求項5】着色剤がガラスの熔融温度において分解して実質的に無色になる有機化合物である請求項1乃至請求項4のいずれかの請求項に係わる組成物

【請求項6】金属アルコキシドがアルコキシシラン化合物である請求項1乃至請求項5のいずれかの請求項に係わる組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無機材料表面例えば金属、ガラス等の着色に適するものであって、優れた耐水性を有する着色用組成物に関する。即ち、色素や紫外線吸収剤、赤外線吸収剤（本明細書においては着色剤と言う）を含有する組成物を無機質材料の表面に塗布し、着色あるいは紫外線または赤外線を吸収する（本明細書においては着色と言う）のに適した着色用組成物に関し、特に本組成物をコーティングしたガラス製品は選別することなくすべての使用済みガラス製品を熔融して無色のガラスとすることが出来、従って再利用することを可能にする耐水性に優れたガラス製品用着色コーティング液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス製品はケイ砂を主原料とし、これに石灰石、ソーダ灰などを添加して熔融して製造される。さらに必要に応じて無機の着色剤が添加されている。現在、回収されたガラス製品を原料の一部として再利用することが進められているが回収ガラス製品のうち無機の着色剤等の光吸収剤が添加されているものは熔融しても色は消えずに残るので無色のガラスの製造用には使用できない。回収ガラス製品を原料として無色のガラスを製造するためには厳密な選別に依る以外に方法がなく、これがリサイクルコストを押し上げる大きな要因になっていた。また、これらの着色ガラスは埋め立てなどの手段で処分せざるを得ず、環境に対する悪影響が心配されている。さらに着色剤のなかには人体に有害な重金属を含むものがあり、環境に対する悪影響には深刻な

ものがある。しかし、これらの状況を改善、解決する有効な手段はまだ見出せないのが現状である。ガラス製品のリサイクルにおいては、回収されるすべてのガラス製品を無色のガラスに再生することが大変重要である。無色に再生できれば、これを原料として用いて必要に応じて任意の色に着色されたガラス製品を自由に作ることができる。これらが再度回収されて再度無色のガラスに再生出来ればリサイクルは無限に行えることになる。従って廃棄されるガラスの量を極めて少なく抑えることが出来る。実際には、ガラスは用途によって多種類の組成があり、単純にすべてのガラスを一元的に再利用することは出来ないが、本発明の組成物をコーティングに使用すれば、大量のガラスが廃棄されずに再利用されることになる。

【0003】従来ガラス製品の着色はガラスの主原料であるケイ砂や石灰石、ソーダ灰に無機の着色剤である酸化コバルト、酸化鉄、酸化銅、硫化カドミウム、酸化クロム、二酸化マンガン、酸化ニッケルなどを加えて加熱熔融することによって行われていたが、この方法はガラス全体を着色するため均質で安定な着色が可能であるものの脱色を行うことは不可能であった。このため使用済みになった着色ガラス製品は廃棄物として処理する以外に方法は無かった。ガラス製品の再使用を行うためには、原料として使用する回収ガラス製品が無色であることが必要である。しかし、前述したように多くのガラス製品は無機の着色剤を添加して着色された物が多い。従って原料として使用できる無色のガラス製品のみを選別する必要があった。これは大変手間のかかる作業であり再生品のコストが高くなるため実際はあまり行われていない。

【0004】近年、金属アルコキシドの加水分解重縮合物のコロイド分散液（ゾルーゲル液と言う）から薄膜やバルク体のゲルを得る、いわゆるゾルーゲル法の研究が盛んであるが、ゾルーゲル法による金属酸化物薄膜は大きな表面硬度を有する。このゾルーゲル液に有機の着色剤を加えてガラス製品にコーティングを行えば、表面硬度の大きいガラス質のコーティング膜が得られる。この着色ガラス製品は回収して加熱熔融すれば容易に無色のガラスに再生できる。しかしながら、無色のガラスに再生することを目的とする以上着色剤は有機物であることが必要である。これはコーティング膜の焼成は、有機の着色剤が分解しない範囲の比較的低温、即ち一般的には約300℃以下で行わなければならないことを意味する。ゾルーゲル膜は低温で焼成した場合は、多孔質で緻密さに欠ける膜が得られ、耐水性、耐熱水性は必ずしも満足出来るものではない。ケイ砂を主原料とするガラス製品のコーティングにはアルコキシシランから誘導されたゾルーゲル液を用いることが望ましいが、このシリケートのコーティング膜は耐水性に乏しいことが指摘されている。特にアルカリ水に対しては全くといってよい程

耐性を持たない。

#### 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐水性に優れ、密着性良好であり、特にガラス製品の成形後における表面着色を可能にする着色用組成物を提供するものである。ガラス製品のリサイクルに際し、着色されたものであっても色の種類に関係なく且つ色ごとに選別を必要とすることなく一緒にして溶融しても着色のないガラス溶融物を得ることが出来るガラス製品着色用組成物を提供することである。本発明の更にもう一つの目的は、密着性、耐水性、耐アルカリ水性に優れたガラス製品着色用組成物を提供することである。本発明によって提供される着色用組成物は、加熱によって容易に分解して無色になる有機色素を含有するコーティング組成物であって、着色が必要なすべてのガラス製品に成形後においてコーティングして着色することが出来る。また、これらのガラス製品が回収されてリサイクルされる際に加熱、溶融によって無色のガラスに再生することが出来る。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、優れた耐水性、耐アルカリ水性を持った塗膜を得るための着色用組成物を得べく鋭意研究を行ったところ、フェニルトリアルコキシシランの単独重縮合物あるいはフェニルトリアルコキシシランまたはそのオリゴマーと金属アルコキシドまたはそのオリゴマーとから得られる重縮合物から成るコロイド分散液（ゾルーゲル液）を用いて得たコーティング膜が予想をはるかに越える耐水性、耐アルカリ水性を発揮することを発見した。

【0007】本発明の組成物はつぎのようにして調製することが出来る。即ちフェニルトリアルコキシシラン単独あるいはこれと金属アルコキシドの混合物を加水分解用の水と触媒を含むアルコールに加え数時間以上攪拌して反応させることによってゾルーゲル液を得る。これにアルコールに溶解または分散させた着色剤を加えることによって容易に着色用コーティング液を得ることが出来る。実用レベルの耐水性を得るためには金属アルコキシド中フェニルトリアルコキシシランの組成比が30重量%以上であることが必要である。特に充分な耐アルカリ水性を得るためには50重量%以上含有させることが望ましい。30重量%未満では例えば沸騰水に60分浸漬すると膜の剥がれや白化が生じることがある。フェニルトリアルコキシシランはモノマーとしてそのまま使用することも出来るし、フェニルトリアルコキシシランを予め部分重縮合したオリゴマーとして使用することも出来る。フェニルトリアルコキシシランと共重縮合させる金属アルコキシドについてもモノマーをそのまま使用することも出来るし、予め部分重縮合させたオリゴマーとして使用することも出来る。これらは任意の組み合わせで混合して、水と触媒を含むアルコール溶媒に加えて反応

させてゾルーゲル液とすることも出来る。また、フェニルトリアルコキシシランのモノマーまたはオリゴマーを水と触媒を含むアルコール溶媒に加えて反応させたゾルーゲル液と他の金属アルコキシドのモノマーまたはオリゴマーを同様にして反応させたゾルーゲル液を別々に調製しておき、これらと着色剤を混合して着色用コーティング液をつくることも出来る。またフェニルトリアルコキシシランを含む金属アルコキシド類と、加水分解用の水と触媒を含むアルコールに着色剤を添加したものを分けて用意しておき、使用前に両者を混合攪拌して反応させてコーティング液とすることも出来る。

【0008】本発明組成物のゾルーゲル液の製造に用いられる主たる溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノールなどの比較的炭素鎖の短い低沸点のアルコール類が適しているが、これらと混和する極性溶媒を併用することは何ら差し支えない。本発明組成物のゾルーゲル液の製造に用いられる触媒は、塩酸、硝酸、などの無機酸や酢酸、蔞酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸などの有機酸あるいは三フッ化硼素などのルイス酸などの一般的に使用される酸性触媒が推奨出来る。

【0009】本組成物に使用される着色剤などの光吸収剤は、染料、顔料、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤から目的に応じて適宜選択できるが、ガラスの溶融温度において分解して無色になることおよび重金属などの有害物が多量に残留しないことを条件に厳密に選択することが重要である。本組成物に使用される有機の染料、顔料としては、アゾ系、アントラキノン系、ナフトキノン系、イソインドリノン系、ペリレン系、インジゴ系、フルオレノン系、フェナジン系、フェノチアジン系、ポリメチン系、ポリエン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、キナクリドン系、アクリジン系、フタロシアニン系、キノフタロン系などから選択されるがこれらに限定されるものではない。顔料の中には銅フタロシアニンのように金属を含むものもあるが、色素の添加量は極めて少なくまた本組成物によるコーティング膜は極めて薄いので許容される範囲で使用する事が出来る。また色素のかわりにあるいは色素と併用して紫外線吸収剤や赤外線吸収剤を添加することも出来る。これらの光吸収剤は、調製されたゾルーゲル液に可溶な場合はそのまま溶解させるか、あるいは極性溶媒の溶液として添加されるが、顔料が不溶または難溶である場合は極性溶媒の微粒子分散液として添加すればよい。透明性が要求されるばあいには顔料粒子の粒子径は200nm以下であることが望ましい。またコーティング膜の厚さを調整したり膜性やガラスへの密着性を向上させるために有機のポリマーを添加することも推奨出来る。添加される有機ポリマーとしてはアルコールに可溶なものが適しており、例えばエチルセルロース、アルコール可溶性ポリアミド、

ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂初期縮合物、メチロール化メラミン樹脂の初期縮合物が挙げられる。また有機の添加剤と金属アルコキシド縮重合物との親和性を高めるためシランカップリング剤を加えることも有効である。

【0010】このようにして得られたコーティング剤組成物は、デ IPP コート、スピンコート、スプレーコートなどによってガラス製品の表面にコートし、溶媒を蒸発させた後有機の添加剤が分解しない任意の温度で焼成し耐沸騰水性、耐アルカリ水性に優れた着色されたコーティング膜を得るのに使用される。焼成温度は100℃以上であればかなりの耐沸騰水性、耐アルカリ水性が得られるが実用レベルまで高めるためには有機の添加剤が分解しない範囲で200℃以上にするのが望ましい。焼成の時間は数分以上あればよいが実用レベルの物性を得るためには20～30分以上が望ましい。

【0011】このようにして得られた組成物を用いてコーティングしたガラス製品は、加熱溶解することによって容易に無色のガラスに再生することが出来る。また、本発明組成物はガラス製品成形後にその表面に塗布して着色するものであるから、着色されたガラスを色別に準備する必要がなく着色ガラス製品を製造することが極めて容易になる。本発明組成物の調製方法について、以下の実施例で詳しく説明する。

【0012】

実施例番号	2	3	4	5	6	7
	g	g	g	g	g	g
フェニルトリメトキシシラン	7.9	11.9	19.8	23.8	31.7	35.7
テトラメトキシシランオリゴマー	18.5	16.2	11.5	9.2	4.6	2.3
60%硝酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
水	4.5	5.0	6.0	7.5	8.0	8.5
IPA	68.9	66.7	62.5	59.3	55.5	53.3

上記各組成の共加水分解縮重合液60gを実施例1の顔料分散液140g、IPA、100gと混合しコーティング液とした。実施例1と同様にしてガラス瓶にコート

【実施例1】フェニルトリメトキシシランモノマー39.7gをイソプロパノール（以下IPAと略す）51.1g、60%硝酸0.2g、水9.0gの混合物に加え、室温で約8時間攪拌して単体重縮合物のゾルゲル液を得た。この液の60gとフタロシアニン顔料（C. I. Pigment Green 7）を2.5%含む超微粒子IPA分散液140gとIPA、100gを混合しコーティング液組成物を得た。この液に新たに成形したソーダライムガラス瓶を浸漬した後引き上げ、瓶を約500rpmで回転させて液を振り切った。この間に溶媒は蒸発して瓶の表面には透明な湿潤ゲル膜が形成された。50℃で約10分予備乾燥した後250℃の乾燥機に20分投入し焼成を行った。室温に戻してもヒビフレの全くない透明な緑色の着色瓶が得られた。得られた着色コート瓶を沸騰水中に60分浸漬したが着色膜には全く変化が見られなかった。同じ瓶を60℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に30分浸漬したが膜の剥がれ、白化等の変化は認められなかった。

【0013】

【実施例2～7】フェニルトリメトキシシランとテトラメトキシシランオリゴマー（商品名MS-51、平均重合度が約5のもの）を下表の各組成比において実施例1と同様にして共加水分解縮重合した液に色素分散液を添加したコーティング液を調製した。

し、熱処理した後沸騰水、60℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液（以下アルカリ水と言う）にそれぞれ浸漬した。結果を下表にまとめる。

実施例番号	2	3	4	5	6	7
コート瓶の膜の外観	緑色の透明膜	同左	同左	同左	同左	同左
沸騰水に60分浸漬	△	○	○	○	○	○
60℃のアルカリ水に30分浸漬	×	△	△	△	○	○

表中において各記号は下記を意味する。

○は浸漬後の外観に変化がなく膜の剥がれは見られない。

△は浸漬後の外観に殆ど変化がない。

×は膜の剥がれ、白化が見られる。

【0014】

【実施例8～10】実施例1と同様にしてフェニルトリ

メトキシシランモノマー39.7gをIPA51.1g、60%硝酸0.2g、水9.0gの混合物に加え、室温で約8時間攪拌した。この液と下表の組成比におい

て各種着色剤およびIPAを混合し着色コーティング剤とした。

実施例番号	8	9	10
	g	g	g
実施例1の液	40.0	40.0	40.0
ジメチルシリケートの5%IPA分散液	5.0		
C.I.ピグメントイエロー5の5%IPA分散液		5.0	
ケミソープ10の10%エタノール分散液			10.0
IPA	155.0	155.0	150.0

表中、ケミソープ10（ケミプロ化成商品名）はベンゾフェノン系紫外線吸収剤

上表の液に新たに成形したソーダライムガラス瓶を浸漬した後引き上げ、瓶を約500rpmで回転させて液を振り切った。この間に溶媒は蒸発して瓶の表面には透明な湿潤ゲル膜が形成された。50℃で約1.0分予備乾燥

した後250℃の乾燥機に20分投入し（但し実施例10の場合は150℃20分）焼成を行った。得られた着色コート瓶について耐沸騰水性、耐アルカリ水性をテストした。

実施例番号	8	9	10
コート瓶の外観	赤色透明瓶	黄色透明瓶	無色透明瓶
沸騰水に60分浸漬	○	○	○
60℃アルカリ水に30分浸漬	○	○	○

表中において○は浸漬後外観に変化がなく膜の剥がれは見られないことを示す。

【0015】

【実施例11～14】フェニルトリメトキシシランまたはフェニルトリエトキシシランと各種金属アルコキシド

を下表の組成比において実施例1と同様にして共加水分解重縮合を行いいわゆるゾルーゲル液を調製した。

実施例番号	11	12	13	14
	g	g	g	g
フェニルトリメトキシシラン			31.7	11.9
フェニルトリエトキシシラン	38.5	12.8		
テトラメトキシシランオリゴマー	4.6	24.6		
テトラエトキシシラン			8.3	4.2
テトライソプロポキシシラン				5.7
60%硝酸	0.2	0.2	0.2	0.1
水	8.0	7.0	8.1	0.9
IPA	48.7	55.4	51.8	27.2

上記各組成の共加水分解重縮合液60gを実施例1の顔料分散液140g、IPA、100gと混合しコーティング液とした。実施例1と同様にしてガラス瓶にコート

し、熱処理した後耐沸騰水性、耐アルカリ水性をテストした。

実施例番号	11	12	13	14
コート瓶の膜の外観	緑色の 透明膜	同左	同左	同左
沸騰水に60分浸漬	○	△	○	○
60℃アルカリ水に 30分浸漬	○	×	○	○

表中において各記号は下記を意味する。

○は浸漬後外観に変化がなく膜の剥がれは見られない。

△は浸漬後外観に殆ど変化がない。

×は膜の剥がれ、白化が見られる。

【0016】

【比較例1～4】金属アルコキシド中フェニルトリメトキシシランを全く含まないか、または30重量%未満を

含有する下表の組成比において実施例1と同様にして加水分解縮重合を行った。

比較例番号	1	2	3	4
	g	g	g	g
フェニルトリメトキシシラン		4.0		7.9
テトラメトキシシランオリゴマー	23.1	20.8		
テトラエトキシシラン			41.7	33.3
60%硝酸	0.2	0.2	0.2	0.2
水	3.5	4.0	5.2	5.2
I P A	73.2	71.0	52.9	53.4

上記各組成の共加水分解縮重合液60gを実施例1の顔料分散液140g、IPA、100gと混合しコーティング液とした。実施例1と同様にしてガラス瓶にコート

し、熱処理した後沸騰水、60℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ浸漬した。結果を下表にまとめる。

比較例番号	1	2	3	4
コート瓶の外観	緑色の 透明膜	同左	同左	同左
沸騰水に60分浸漬	×	×	×	×
60℃アルカリ水に 30分浸漬	×	×	×	×

表中において各記号は下記を意味する。

×は膜の剥がれ、白化が見られる。